

Rec'd PCT 07 JUL 2005

Slurry process total density polyvinyl high-efficiency catalyst

Patent number: CN1223268
Publication date: 1999-07-21
Inventor: XIAO MINGWEI (CN); YU SHIJIONG (CN); YE XIAOFENG (CN)
Applicant: CHINA PETROCHEMICAL CORP (CN)
Classification:
- international: C08F110/02; C08F4/645; C08F2/00
- european:
Application number: CN19980110609 19980114
Priority number(s): CN19980110609 19980114

[Report a data error here](#)**Abstract of CN1223268**

The present invention relates to a high-effective solid catalyst for producing theoretical density polyethylene by slurry polymerization. It is characterized by that the commercially available magnesium dust is used as initiation raw material to prepare nascent state magnesium halide, then the magnesium halide is reacted with organic alcohol and alkylaluminium one after another to obtain solid suspension, and in the presence of electron donor and alkylaluminium, the obtained solid suspension and transition metal halide are reacted to obtain the main body component of said catalyst, then the main body component and catalyst promotor organic metal compound are together formed into the invented polyethylene high-effective catalyst. Said catalyst possesses the advantages of simple preparation, high polymerization activity, sensitive hydrogen regulation, stable reaction and good product form, etc.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

X₂ → 叔 178 王同毅

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C08F110/02

C08F 4/645 C08F 2/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98110609.9

[43]公开日 1999年7月21日

[11]公开号 CN 1223268A

[22]申请日 98.1.14 [21]申请号 98110609.9

[71]申请人 中国石油化工集团公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲6号

共同申请人 化学工业部上海化工研究院

[72]发明人 肖明威 余世炯 叶晓峰

柴子晓 张则群

[74]专利代理机构 上海化工专利事务所

代理人 高式群

权利要求书 3 页 说明书 10 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 淤浆法全密度聚乙烯高效催化剂

[57]摘要

一种淤浆法聚合生产全密度聚乙烯的高效固体催化剂。该催化剂采用市售镁粉为起始原料,制得新生态卤化镁,再将其先后与有机醇类和烷基铝进行反应,将得到的固体悬浮液在给电子体和烷基铝的存在下与过渡金属卤化物进行反应并最终制得催化剂主体组分,该催化剂主体组分与助催化剂有机金属化合物一起共同组成本发明的聚乙烯高效催化剂。该催化剂制备操作简便,具有聚合活性高、氢调敏感、共聚能力强、聚合反应平稳、聚合产品颗粒形态好等优点。

ISSN 1000-8424

权 利 要 求 书

1、一种用于淤浆法聚合生产全密度聚乙烯的高效固体催化剂，它由催化剂主体组份和助催化剂两部分组成，其特征在于：

(1)在氮气保护下，市售镁粉与卤代烷烃（RX）在烃类溶剂中， $10^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 时，搅拌反应0.5～10小时，制得新生态卤化镁，该反应也可在给电子体（ED）存在下进行；新生态卤化镁的结构式为 $(\text{RMgX})_p(\text{MgX})_q(\text{ED})_t$ ，其中 $p:q:t = (0 \sim 1.0):1.0:(0 \sim 2.0)$ （摩尔比），R是含3～12个碳原子的烷基基团，X是卤素；所述的给电子体（ED）是至少含有一个氧、硫、氮、硅、磷原子的有机化合物，是含有3～8个碳原子的脂肪族或芳香族的醚、酯、胺、醇；所述的烃类溶剂是脂肪烃、脂环烃及芳香烃类；所述的卤代烷烃（RX）是氯代丙烷、氯代正丁烷、氯代异丁烷、氯代异戊烷，

(2)将按上述步骤(1)制得的新生态卤化镁，在氮气保护下，控制温度在 $10^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ ，加入有机醇类（R'OH），搅拌反应0.5～8小时，得到粘稠的棕黑色悬浮液，然后在 $20^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 下加入烷基铝搅拌反应0.5～8小时，最终形成含有镁、铝、烷氧基及卤素的暗灰色络合物固体载体悬浮液；所述的有机醇类（R'OH）是含3～12个碳原子的脂肪族醇，加入量为 $\text{R'OH}/\text{Mg}=0.2 \sim 6$ （摩尔比）；所述的烷基铝是三乙基铝、三异丙基铝、三异丁基铝、三正辛基铝、三（2-乙基）己基铝、一氯二乙基铝、二氯一乙基铝、氯化二异丙基铝、倍半氯化乙基铝、倍半氯化丁基铝，加入量为 $\text{R'OH}/\text{Al}=0.2 \sim 7$ （摩尔比），

(3)在氮气保护下，将按上述步骤(2)制得的络合物载体，在给电子体（ED）和烷基铝的存在下，加入含钛卤化物，在 $20^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ 下搅拌反应1～10小时，最终制得催化剂主体组分，催化剂主体组份中主要元素的组成比例为： $\text{Ti}^{3+}:\text{Ti}^{4+}:\text{Mg}:\text{Cl} = (0.7 \sim 1.0):1.0:(2.0 \sim$

10): (4.0 ~ 25); 所述的给电子体 (ED) 是至少含一个氧、硫、氮、硅、磷原子的有机化合物, 是含有 3 ~ 8 个碳原子的脂肪族或芳香族的醚、酯、胺、醇; 所述的烷基铝是三乙基铝、三异丙基铝、三异丁基铝、三正辛基铝、三 (2-乙基) 己基铝、一氯二乙基铝、二氯一乙基铝、氯化二异丙基铝、倍半氯化乙基铝、倍半氯化丁基铝; 所述的含钛卤化物是 $Ti(OR'')_mCl_{4-m}$, R'' 是含有 3 ~ 4 个碳原子的烷基基团, $m = 0 \sim 4$; 给电子体 (ED)、烷基铝、含钛卤化物之间遵循如下摩尔比:
 $ED: Al: Ti: Mg = (0.5 \sim 3.0): (0.5 \sim 5.0): 1: (2.0 \sim 10.0)$,

(4) 催化剂主体组份和助催化剂组成聚乙烯高效催化剂, 直接用于乙烯淤浆法聚合, 助催化剂与催化剂主体组份的配比是 $Al/Ti = 20 \sim 400$ (摩尔比); 所述的助催化剂是有机锌、有机镁、有机铝化合物中的一种或几种的混合物。

2、根据权利要求 1 所述的聚乙烯高效催化剂, 其特征是: 所述的新生态卤化镁的结构式为 $(RMgX)_p(MgX_2)_q(ED)_t$, 其中 $p: q: t = (0.05 \sim 0.8): 1.0: (0 \sim 1.0)$ (摩尔比), X 是氯。

3、根据权利要求 1 所述的聚乙烯高效催化剂, 其特征是: 所述的烃类溶剂是正戊烷、异戊烷、环戊烷、环己烷、苯等, 最好是含 5 ~ 10 个碳原子的脂肪族烃类。

4、根据权利要求 1 所述的聚乙烯高效催化剂, 其特征是: 所述的给电子体 (ED) 是二乙醚、四氢呋喃、乙酸乙酯、苯甲酸乙酯、磷酸三丁酯、异丁醇、N,N-二甲基甲酰胺等。

5、根据权利要求 1 所述的聚乙烯高效催化剂, 其特征是有机醇类的用量为 $R'OH/Mg = 0.5 \sim 6$ (摩尔比)。

6、根据权利要求 1 所述的聚乙烯高效催化剂, 其特征是: 所述的有机醇是甲醇、乙醇、2-甲基戊醇、2-乙基丁醇、2-乙基己醇等。

7、根据权利要求 1 所述的聚乙烯高效催化剂, 其特征是烷基铝

的用量为 $R^*OH/Al = 0.5 \sim 5$ (摩尔比)。

8、根据权利要求 1 所述的聚乙烯高效催化剂，其特征是：助催化剂是有机铝化合物，可以是三乙基铝、三异丁基铝、一氯二乙基铝、三己基铝中的一种或几种的混合物。

9、根据权利要求 1 所述的聚乙烯高效催化剂，其特征是助催化剂与催化剂主体组份组成高效催化剂的配比是 $Al/Ti = 30 \sim 300$ (摩尔比)。

10、根据权利要求 1 所述的聚乙烯高效催化剂，其特征是含钛卤化物是四氯化钛、钛酸正丁酯、甲氧基三氯化钛、丁氧基三氯化钛等。

说明书

淤浆法全密度聚乙烯高效催化剂

本发明涉及一种适用于低压淤浆法聚合生产全密度聚乙烯的高效固体催化剂以及制备这种催化剂的方法。

自从 70 年代聚乙烯高效催化剂开发成功后,世界聚乙烯工业发生了巨变。20 年来,作为龙头的聚乙烯催化剂研究更是取得了长足的进步,并形成了三大体系:铬系高效催化剂、Ziegler-Natta 型高效催化剂及茂金属系高效催化剂。其中 Mg-Ti 系高效催化剂以其优良的性能在聚乙烯催化剂领域中占有重要地位。其制备方法也由共研磨法,悬浮浸渍法等发展到了目前先进的化学反应法。本发明所提及的催化剂正是属于用化学反应法制备的 Mg-Ti 系高效催化剂,并将其应用于淤浆聚合生产全密度聚乙烯。关于上述各种催化剂,已有许多专利发表,但不同公司不同专利之间各有差异,也各有其优缺点。

例如,日本申请的中国专利 (CN1085569A) 中,是将无水氯化镁与有机醇类化合物如 2-乙基己醇反应,最终形成均匀溶液,再加入有机铝化合物以析出沉淀,然后用大量四氯化钛浸渍,最终制得催化剂。该催化剂催化活性较高,操作步骤简单易行,所得产品粒径均匀,堆密度高。但在催化剂的制备过程中,镁化合物溶解反应需要 $120^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$ 的高温,并且大量使用如癸烷等高级烷烃作为溶剂,不仅成本高,而且存在溶剂回收问题。在载入过渡金属组份钛的过程中,使用远远大于载入量的四氯化钛进行浸渍,造成设备腐蚀问题。

中国专利 (CN1092093A) 中,是将氯化镁溶于有机磷酸酯和醇类的混合物中,形成均匀溶液,在助析出剂有机羧酸酐的存在下加入到钪化合物中,反应析出含钛的催化剂组份。此种方法制得的催化剂活性

高，聚合产品性能优良，溶剂使用量极少，提高了生产能力。但是，在催化剂制备过程中镁化合物溶液与四氯化钛溶液混合反应的温度要求 $-5^{\circ}\text{C} \sim 10^{\circ}\text{C}$ ，操作工艺条件比较苛刻，不便于工业上的生产和应用。

本发明的目的是提供一种新型的淤浆法聚合生产全密度聚乙烯的高效催化剂，该催化剂采用市售镁粉为起始原料，制得新生态卤化镁，再将其先后与有机醇类和烷基铝进行反应，将得到的固体悬浮液在给电子体和烷基铝的存在下与过渡金属卤化物进行反应并最终制得催化剂主体组份；该催化剂主体组份与助催化剂有机金属化合物一起构成本发明的聚乙烯高效催化剂。该催化剂制备操作简便，并具有聚合活性高、氢调敏感、共聚能力强、聚合反应平稳、聚合物颗粒形态好等特点。

为了实现该目的，本发明的聚乙烯高效催化剂采用如下方法制备。本发明所提及的催化剂，由催化剂主体组份和助催化剂两部份组成。催化剂主体组份主要分以下几个步骤进行制备：

(1) 新生态卤化镁的制备：

在氮气保护下，市售镁粉在烃类溶剂中与卤代烷烃（RX）进行反应，卤代烷的加入方式可以是一次加入或缓慢滴加，加入后继续反应 0.5 ~ 10 小时，最好是 1 ~ 8 小时。整个反应温度控制在 $10^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ ，最好是 $20^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ ，最终形成新生态卤化镁；该反应也可以在给电子体的存在下进行。生成的新生态卤化镁，颗粒大小均匀，并且呈类球状。该新生态卤化镁的结构式为 $(\text{RMgX})_p(\text{MgX}_2)_q(\text{ED})_t$ ，其中， $p:q:t = (0 \sim 1.0):1.0:(0 \sim 2.0)$ （摩尔比），最好是 $(0.05 \sim 0.8):1.0:(0 \sim 1.0)$ ；R 是含有 3 ~ 12 个碳原子的烷基基团；X 是卤素，最好是氯；给电子体 ED 是至少含有一个氧、硫、氮、硅、磷原子有机化合物，可以是含有 3 ~ 8 个碳原子的脂肪族或芳香族的醚、酯、胺、醇等，如二乙醚、四氢呋喃、乙酸乙酯、苯甲酸乙酯、磷酸三丁酯、异丁醇、N,N-二甲基甲酰胺等。烃类溶剂是脂肪族烃、脂环烃及芳香烃类等，如正

戊烷、异戊烷、环戊烷、环己烷、苯等，最好是含 5 ~ 10 个碳原子的脂肪族烃类。卤代烷烃 (RX) 可以是氯代丙烷、氯代正丁烷、氯代异丁烷、氯代异戊烷等。

(2) 新生态卤化镁的再处理:

在氮气保护下，新生态卤化镁在 10 °C ~ 100 °C 下，最好是 20 °C ~ 80 °C 时，加入有机醇类化合物 (R'OH)，搅拌反应。有机醇类的加入方式可以是一次加入或缓慢滴加，加入后继续反应 0.5 ~ 8 小时，最佳为 1 ~ 6 小时。反应后得到粘稠的棕黑色悬浮液。有机醇类 (R'OH) 是含有 3 ~ 12 个碳原子的脂肪族醇，如甲醇、乙醇、2-甲基戊醇、2-乙基丁醇、2-乙基己醇等。加入的有机醇类的量为 $R'OH/Mg = 0.2 \sim 6$ (摩尔比)，最佳为 0.5 ~ 6.0 (摩尔比)。

然后，向上述悬浮液中加入烷基铝，保持反应温度在 20 °C ~ 100 °C，最好是 30 °C ~ 90 °C，加入方式可以是一次加入或缓慢滴加，加入后继续搅拌反应 0.5 ~ 8 小时，最佳为 1 ~ 6 小时。随着烷基铝地加入和反应地进行，粘稠溶胀的悬浮液逐渐变稀，最终形成颗粒形态极佳的暗灰色固体悬浮液。所得暗灰色固体是由镁、铝、卤素及烷氧基等组成的络合物载体。反应中所用烷基铝可以是三乙基铝、三异丙基铝、三异丁基铝、三正辛基铝、三(2-乙基)己基铝、一氯二乙基铝、二氯一乙基铝、氯化二异丙基铝、倍半氯化乙基铝、倍半氯化丁基铝等。使用量控制为 $R'OH/Al = 0.2 \sim 7$ (摩尔比)，最好为 0.5 ~ 5 (摩尔比)。

(3) 含钛催化剂主体组份的制备:

这是整个催化剂制备中至关重要的一步。在氮气保护下，将上述制得的络合物载体悬浮液，在给电子体和烷基铝的存在下，加入含钛卤化物，含钛卤化物加入方式可以是一次加入或缓慢滴加，加入后继续反应 1 ~ 10 小时，最好为 2 ~ 8 小时；控制反应温度在 20 °C ~ 90 °C，最好为 30 °C ~ 60 °C；给电子体 ED、卤代烷基铝、含钛卤化物之间遵

循如下摩尔比: $\text{ED: Al: Ti: Mg} = (0.5 \sim 3.0): (0.5 \sim 5.0): 1: (2.0 \sim 10.0)$ 。搅拌反应最终制得棕黑色催化剂主体组份悬浮液。按本发明制得的聚乙烯高效催化剂主体组份的摩尔组成比如下: $\text{Ti}^{3+}: \text{Ti}^{4+}: \text{Mg: Cl} = (0.5 \sim 1.0): 1.0: (2.0 \sim 10): (4.0 \sim 25)$ 。

给电子体 (ED) 是至少含有一个氧、硫、氮、硅、磷原子的有机化合物, 可以是含有 3 ~ 8 个碳原子的脂肪族或芳香族的醚、酯、胺、醇等, 如二乙醚、四氢呋喃、乙酸乙酯、苯甲酸乙酯、磷酸三丁酯、异丁醇、N,N-二甲基甲酰胺等。以上给电子体可单独或混合使用。

烷基铝是三乙基铝、三异丙基铝、三异丁基铝、三正辛基铝、三(2-乙基)己基铝、一氯二乙基铝、二氯一乙基铝、氯化二异丙基铝、倍半氯化乙基铝、倍半氯化丁基铝等。

含钛卤化物是符合通式 $\text{Ti}(\text{OR}^m)_m\text{Cl}_{4-m}$ 的化合物, 式中 R^m 是含有 3 ~ 4 个碳原子的烷基基团, $m = 0 \sim 4$ 。如四氯化钛、钛酸正丁酯、甲氧基三氯化钛、丁氧基三氯化钛等。

按本发明制得的催化剂主体组份和助催化剂共同组成本发明的聚乙烯高效催化剂。助催化剂可以选用一个或多个有机金属化合物, 如有机锌、有机镁、有机铝化合物。可以是三乙基铝、一氯二乙基铝、三异丁基铝、三己基铝、二乙基锌等; 最好为有机铝化合物。助催化剂与催化剂主体组份的配比是 $\text{Al/Ti} = 20 \sim 400$ (摩尔比), 最好是 30 ~ 300 (摩尔比)。

本发明的高效催化剂可直接用于乙烯的淤浆法聚合工艺生产全密度聚乙烯。聚合温度保持在 $50^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$, 以 $60^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ 为最佳; 聚合时总压为 $0.7 \sim 1.5\text{MPa}$ 。如果生产中低密度聚乙烯, 可加入共聚单体进行聚合反应以调节聚合物密度。通常所使用的共聚单体是含有 3 ~ 8 个碳原子的脂肪族 α -烯烃。合适的 α -烯烃有丙烯、丁烯-1、戊烯-1、己烯-1、4-甲基-戊烯-1、庚烯-1 及辛烯-1、最好为丁烯-1

和己烯-1。制得的聚合产品密度是 $0.910 \sim 0.960$ 克/厘米³。

为调节聚合物的熔融指数，通常可以使用链转移剂。最常用链转移剂是氢气，也可采用二乙基锌等。使用的氢气量可在总气体量的 $0.10 \sim 0.95$ （体积比）间可调，从而可制得熔融指数 $MI_{2.16}$ 在 $0 \sim 300$ 克/10 分钟之间的聚乙烯产品。本发明的聚乙烯高效催化剂聚合活性高，在 80°C 、 0.8MPa 压力下聚合 4 小时，可达 $30 \sim 90$ 万克聚乙烯/克钛，并具有较高的堆密度（ >0.30 克/厘米³）。

本发明的聚乙烯高效催化剂具有以下优点：

1、催化剂制备工艺简便易行，操作条件要求不苛刻，适用于工业生产和应用。

2、催化剂制备中采用的新生态卤化镁，经过有机醇类和烷基铝的处理后，得到具有更多晶相缺陷，且颗粒均匀呈类球状的固体络合物载体，使最终所得的催化剂用于聚合反应时，制得的聚合物颗粒均匀，几乎无小于 200 目的细粉产生，堆密度较高。

3、由于采用了上述的固体络合物载体，在给电子体的存在下，只需用少量含钛卤化物即可达到较高的载钛效率，不仅解决了实际生产中由于大量采用含钛卤化物进行浸渍而造成的设备腐蚀问题，而且减轻了后处理工作的难度。该催化剂具有很高的催化活性。

4、使用该催化剂进行聚合，反应平稳，聚合温度易控制，无粘釜现象。

5、催化剂性能优良，氢调敏感，共聚能力强。

下面以实施例进一步说明本发明，但并不意味着限制本发明。

实施例 1：

(a) 催化剂主体组份的制备：

用氮气充分清洗经过干燥处理的带有搅拌器、冷凝器、滴液漏斗的 500 毫升圆底玻璃反应器，并在氮气保护下加入 300 毫升正己烷和

6.5 克镁粉，在 20 °C 下将 70 毫升氯代正丁烷在搅拌下缓慢加入反应器中。加入后，升温至 40 °C 下恒温反应 8 小时，得到新生态氯化镁固体悬浮液，结构式为 $\text{MgCl}_2(\text{MgBuCl})_{0.45}$ 。调节反应液温度到 60 °C，在搅拌下缓慢加入 45 毫升无水乙醇，加入后继续反应 2 小时。反应结束后，保持在该温度下，一面搅拌一面缓慢加入 37 毫升三乙基铝，加入后继续反应 4 小时，得到暗灰色固体悬浮液。在反应液中加入 6 毫升四氢呋喃和 4.1 毫升一氯二乙基铝，在搅拌下将 6.3 克四氯化钛在 60 °C 下缓慢加入反应液，加入后，恒温反应 4 小时。冷却至室温，用正己烷清洗三次。共得含催化剂主体组份的淤浆液 250 毫升。分析所得淤浆液，含有 Ti^{3+} 为 108 毫摩尔/毫升， Ti^{4+} 为 126 毫摩尔/毫升，Mg 为 895 毫摩尔/毫升，Cl 为 1966 毫摩尔/毫升。因此， $\text{Ti}^{3+}:\text{Ti}^{4+}:\text{Mg}:\text{Cl} = 0.86:1.0:7.1:15.6$ （摩尔比），而载钛率（即分析所得总钛量与加入钛量之摩尔比）则达到 95 %。

(b) 聚合反应:

用高纯度氮气充分清洗 1 升不锈钢反应釜。之后，在反应釜中加入 600 毫升经干燥的工业己烷，15 毫升经干燥的高纯度己烯-1，3.0 毫摩尔助催化剂三乙基铝和 0.0097 毫摩尔（以钛计）的按步骤(a)制得的催化剂主体组份。通入氢气至表压 0.2MPa，随后通入乙烯，控制总压为 0.8MPa。升温至 80 °C，聚合反应 4 小时。得到白色聚乙烯固体，称量为 187 克。经计算可得：催化效率为 50.4 万克聚乙烯/克钛，熔融指数 $\text{MI}_{2.16}$ 为 4.4 克/10 分钟，密度为 0.940 克/厘米³，堆密度为 0.326 克/厘米³。

实施例 2:

(a) 催化剂主体组份的制备:

用氮气充分清洗经过干燥处理的带有搅拌器、冷凝器、滴液漏斗的 500 毫升圆底玻璃反应器，并在氮气保护下加入 300 毫升正己烷，

6.5 克镁粉和 7 毫升四氢呋喃，在 20 °C 下将 56 毫升氯代正丁烷在搅拌下缓慢加入反应器中。加入后，升温至 40 °C 下恒温反应 8 小时，得到新生态氯化镁固体悬浮液，结构式为 $\text{MgCl}_2(\text{MgBuCl})_{0.50}(\text{THF})_{0.48}$ 。调节反应液温度到 60 °C，在搅拌下缓慢加入 45 毫升无水乙醇，加入后继续反应 2 小时。反应结束后，保持在该温度下，一面搅拌一面缓慢加入 37 毫升三乙基铝，加入后继续反应 4 小时。得到暗灰色固体悬浮液。在反应液中加入 6 毫升四氢呋喃和 4.1 毫升一氯二乙基铝，在搅拌下将 6.3 克四氯化钛在 60 °C 下缓慢加入反应液，加入后，恒温反应 4 小时。冷却至室温，用正己烷清洗三次，共得含催化剂主体组份的淤浆液 250 毫升。分析所得淤浆液，含有的 Ti^{3+} 为 114 毫摩尔/毫升， Ti^{4+} 为 126 毫摩尔/毫升，Mg 为 903 毫摩尔/毫升，Cl 为 1931 毫摩尔/毫升。因此， $\text{Ti}^{3+}:\text{Ti}^{4+}:\text{Mg}:\text{Cl} = 0.90:1.0:7.2:15.3$ (摩尔比)，而载钛率 (即分析所得总钛量与加入钛量之摩尔比) 则达到 95 %。

(b) 聚合反应:

用高纯度氮气充分清洗 1 升不锈钢反应釜。之后，在反应釜中加入经干燥的工业己烷 600 毫升，助催化剂三乙基铝 4.4 毫摩尔和 0.01455 毫摩尔 (以钛计) 按步骤 (a) 制得的催化剂主体组份。通入氢气至表压 0.2MPa，随后通入乙烯，控制总压为 0.8MPa，升温至 80 °C，聚合反应 4 小时。得到白色聚乙烯固体，称量为 183 克。经计算可得：催化效率为 31.2 万克聚乙烯/克钛，熔融指数 $\text{MI}_{2.16}$ 为 3.2 克/10 分钟，密度为 0.960 克/厘米³，堆密度为 0.341 克/厘米³。

实施例 3:

催化剂主体组分的制备和聚合反应条件按实施例 1 的相同方法进行，除新生态氯化镁再处理过程中有机醇类的用量从 45 毫升改为 90 毫升。所得催化剂主体组分的淤浆液中， $\text{Ti}^{3+}:\text{Ti}^{4+}:\text{Mg}:\text{Cl} = 0.95:1.0:7.5:16.0$ (摩尔比)。聚合反应结果见表一。

实施例 4:

催化剂主体组分的制备和聚合反应条件按实施例 1 的相同方法进行, 除新生态卤化镁再处理过程中三乙基铝的用量从 37 毫升改为 30 毫升, 加入后反应时间由 4 小时延长至 6 小时。所得催化剂主体组分的淤浆液中, $Ti^{3+}:Ti^{4+}:Mg:Cl = 0.80:1.0:7.3:15.9$ (摩尔比)。聚合反应结果见表一。

实施例 5:

催化剂主体组分的制备和聚合反应条件按实施例 1 的相同方法进行, 除含钛卤化物载入过程中四氯化钛的用量从 6.3 克改为 5 克, 反应温度由 60 °C 升至 80 °C。所得催化剂主体组分的淤浆液中, $Ti^{3+}:Ti^{4+}:Mg:Cl = 0.91:1.0:9.3:19.4$ (摩尔比)。聚合反应结果见表一。

实施例 6:

催化剂主体组分的制备和聚合反应条件按实施例 1 的相同方法进行, 除含钛卤化物载入过程中给电子体的种类由四氢呋喃改为磷酸三丁酯, 用量为 18 毫升, 所得催化剂主体组分的淤浆液中, $Ti^{3+}:Ti^{4+}:Mg:Cl = 0.88:1.0:7.3:15.7$ (摩尔比)。聚合反应结果见表一。

表一

实施例	氢气加量 MPa	乙烯加入量 MPa	催化效率 万克聚乙烯/克钛	密度 克/厘米 ³	MI _{2.16} 克/10 分钟	堆密度 克/厘米 ³
3	0.20	0.60	43.2	0.943	1.8	0.336
4	0.20	0.60	37.5	0.942	3.2	0.321
5	0.20	0.60	55.7	0.947	2.7	0.347
6	0.20	0.60	28.8	0.937	3.8	0.351

实施例 7:

采用由实施例 1 制得的催化剂主体组份, 其他聚合反应条件和方法与实施例 1 保持相同, 改变氢气加入量和控制相应乙烯加入量进行实验, 得结果如表二:

表二

试验号	氢气加量 MPa	乙烯加量 MPa	催化效率 万克聚乙烯/克钛	密度 克/厘米 ³	MI _{2.16} 克/10 分钟	堆密度 克/厘米 ³
7 - 1	0	0.80	87.1	0.941	0	0.346
7 - 2	0.10	0.70	65.9	0.938	0.40	0.346
7 - 3	0.38	0.42	29.2	0.945	15.72	0.315
7 - 4	0.48	0.32	19.6	0.943	24.30	0.318
7 - 5	0.60	0.20	8.9	0.944	241.20	0.310

实施例 8:

催化剂主体组分的制备和聚合反应条件按实施例 2 的相同方法进行, 除含钛卤化物载入过程中给电子体的种类由四氢呋喃改为苯甲酸乙酯, 用量为 12 毫升, 所得催化剂主体组分的淤浆液中, $Ti^{3+}:Ti^{4+}:Mg:Cl = 0.9:1.0:7.9:16.2$ (摩尔比)。聚合反应结果见表三。

实施例 9:

催化剂主体组分的制备和聚合反应条件按实施例 2 的相同方法进行, 除含钛卤化物载入过程中给电子体的种类由四氢呋喃改为磷酸三丁酯和 N,N-二甲基甲酰胺混合使用, 用量分别为 9 毫升和 3 毫升, 所得催化剂主体组分的淤浆液中, $Ti^{3+}:Ti^{4+}:Mg:Cl = 0.92:1.0:7.6:17.4$ (摩尔比)。聚合反应结果见表三。

表三

实施例	氢气加量 MPa	乙烯加量 MPa	催化效率 万克聚乙烯/克钛	密度 克/厘米 ³	MI _{2.16} 克/10 分钟	堆密度 克/厘米 ³
8	0.2	0.6	27.1	0.960	1.4	0.327
9	0.2	0.6	36.5	0.961	0.9	0.330

实施例 10：

采用由实施例 2 制得的催化剂主体组份，其他聚合反应条件和方法与实施例 1 保持相同，改变氢气加入量和控制相应乙烯加入量进行实验，得结果如表四：

表四

试验号	氢气加入量 MPa	乙烯加入量 MPa	催化效率万克聚 乙烯/克钛	密度 克/厘米 ³	MI _{2.16} 克 /10 分钟	堆密度 克/厘米 ³
10 - 1	0	0.80	77.4	0.941	0	0.346
10 - 2	0.10	0.70	61.2	0.943	1.20	0.350
10 - 3	0.20	0.60	45.9	0.944	3.40	0.345
10 - 4	0.40	0.40	26.2	0.940	10.53	0.325
10 - 5	0.52	0.28	14.6	0.946	33.70	0.318
10 - 6	0.60	0.20	5.8	0.945	322.0	0.320